

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-066335

(43)Date of publication of application : 05.03.2002

(51)Int.Cl. B01J 35/08
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 23/42
B01J 23/44
B01J 23/63
B01J 23/58
B01J 37/00
B01J 37/04

(21)Application number : 2000-253993

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 24.08.2000

(72)Inventor : TAKATORI KAZUMASA
TANI TAKAO
KAMIYA NOBUO
KUNO HISASHI
TSUJI SHINJI
SUGIYAMA MASAHIKO

(54) DISPERSED NOBLE METAL-CONTAINING ALUMINA PARTICLE, ITS PREPARATION
PROCESS AND EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas purification catalyst which is prepared by using a noble metal and a carrier consisting of hollow particles and in which the noble metal can effectively be utilized.

SOLUTION: This catalyst preparation process comprises dispersing an aqueous solution which consists essentially of the Al element and also contains at least one noble metal in an organic solvent to form a W/O(water-in-oil) type emulsion, subjecting the W/O type emulsion to atomized combustion to form hollow particles, and then subjecting the hollow particles to heat treatment at 950-1200° C in a non-oxidizing atmosphere. By the heat treatment, α - or β -phase Al₂O₃ (alumina) is partly formed to expose noble metal particles buried in an amorphous phase, and the degree of dispersion of the noble metal in the hollow particles, measured by a CO adsorption method, is $\geq 10\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-66335

(P2002-66335A)

(43) 公開日 平成14年3月5日 (2002.3.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 35/08		B 0 1 J 35/08	A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86	Z A B	23/42	A 4 G 0 6 9
53/94		23/44	A
B 0 1 J 23/42		23/58	A
23/44		37/00	F
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-253993 (P2000-253993)

(22) 出願日 平成12年8月24日 (2000.8.24)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 鷹取 一雅

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貴金属分散アルミナ粒子とその製造方法及び排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 中空粒子からなる担体から形成された触媒において、含まれる貴金属を有効に利用する。

【解決手段】 Al元素を主成分とし少なくとも一種の貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを噴霧燃焼して中空粒子を形成し、中空粒子を非酸化性雰囲気下において950℃以上、1200℃以下の温度で熱処理する。熱処理によってθ相あるいはα相のAl₂O₃が一部生成し、それによって非晶質相内に埋没していた貴金属粒子が表出するため、CO吸着法で測定される貴金属分散度が10%以上となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナをマトリックスの主成分とする中空構造のアルミナ粒子であって、該アルミナ粒子のアルミナマトリックス中及び／又は表面に少なくとも一種の貴金属が分散してなり、CO吸着法で測定される該貴金属の分散度が10%以上であることを特徴とする貴金属分散アルミナ粒子。

【請求項2】 希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の貴金属分散アルミナ粒子。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の貴金属分散アルミナ粒子の製造方法であって、アルミニウム元素を主成分とし少なくとも一種の貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを調製する工程と、該W/O型エマルジョンを噴霧燃焼して中空粒子を形成する工程と、該中空粒子を非酸化性雰囲気下において950℃以上、1200℃以下の温度で熱処理する工程と、からなることを特徴とする貴金属分散アルミナ粒子の製造方法。

【請求項4】 アルミナをマトリックスの主成分とする中空構造のアルミナ粒子のアルミナマトリックス中及び／又は表面に少なくとも一種の貴金属が分散してなり、CO吸着法で測定される該貴金属の分散度が10%以上であるアルミナ粒子を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記貴金属分散アルミナ粒子には希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種をさらに含むことを特徴とする請求項4に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車の排ガス浄化用触媒として有用な貴金属分散アルミナ粒子と、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の排ガスを浄化する触媒として、アルミナ（ Al_2O_3 ）などの担体に白金（Pt）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）などの貴金属を担持したものが広く用いられている。特に $\gamma-Al_2O_3$ 粉末からなる担体は比表面積が大きいので、排ガスが細孔中に拡散し、高分散担持された貴金属粒子の表面における触媒反応が活発となるので、触媒用担体として広く用いられている。

【0003】ところがこのような触媒においては、高温耐久時に貴金属の粒成長が生じたり、担体中に固溶したりする場合があった。このようになると触媒活性点が減少し、高温耐久後の浄化活性が低下する。

【0004】そこで特開平10-328566号公報には、比表面積が $50m^2/g$ 以上の $\theta-Al_2O_3$ を主成分とする担体にRhを担持した触媒が開示されている。 $\theta-Al_2O_3$ は $\gamma-Al_2O_3$ に比べて高温での安定性に優れているので、担体中にRh

が固溶しにくくなり、さらには Al_2O_3 の相変化や粒成長に伴うRhのシンタリングが抑制される。これにより高温耐久時にもRhの活性が十分に維持されると考えられ、耐久性に優れている。

【0005】ところが、比表面積が $50m^2/g$ 以上の $\theta-Al_2O_3$ を主成分とする担体にRhを担持した触媒では、 $\gamma-Al_2O_3$ に担持した場合に比べてRhの Al_2O_3 への固溶は抑制されるものの、ある程度の固溶は避けられない。そして一旦固溶したRhは再析出が困難であり、経時により浄化活性が徐々に低下するという不具合がある。

【0006】そこで本願出願人は、特開平11-314035号公報に、アルミニウムを主成分としアルミニウムの他に少なくとも一種の助金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなる担体を開示している。

【0007】この複合酸化物粉末は、殻厚が数十nmと非常に肉薄で多孔質の中空粒子からなり、粒径数百nm以上でも $50m^2/g$ 以上の比表面積を有している。そのため比表面積の割に粒径が大きく、粒成長しにくいという利点がある。したがってこの担体に貴金属を担持した触媒においては、貴金属の粒成長が抑制され耐久性に優れている。

【0008】しかしながら、この中空粒子からなる担体に貴金属を担持した触媒であっても、貴金属粒子が担体上を移動することによる粒成長が避けられず、その分耐久性が低下する。そこで特開平11-314035号公報にはさらに、アルミニウムを主成分とし貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させることにより形成した複合酸化物粉末からなる触媒を開示している。

【0009】この触媒によれば、貴金属粒子は中空粒子中に高分散で存在し、移動が抑制されているので、貴金属の粒成長が抑制され耐久性にきわめて優れている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら特開平11-314035号公報に開示されている触媒では、中空粒子の殻厚が数十nmであるのに対し、貴金属の粒子は約2nm以下でありそれが中空粒子の殻中に高分散している。そのため含まれる貴金属粒子の全体積のうち中空粒子の表面に表出する部分の割合が小さく、中空粒子の殻中に埋没している部分の割合が大きい。実際にCO吸着法で測定された貴金属分散度は3～5%と小さく、露出している貴金属の割合が小さいことが明らかとなっている。なお本発明にいう貴金属分散度は、以下の式により計算される値である。

【0011】貴金属分散度(%) = $100 \times \text{CO吸着量に相当する貴金属量(モル)} / \text{含まれている貴金属の総量(モル)}$

触媒反応は、露出している貴金属の表面で生じる。した

がって上記した触媒では、貴金属の中空粒子の殻中に埋没している部分を有効利用することが困難であり、含まれる貴金属の全重量から期待されるだけの浄化性能が得られないという不具合があった。

【0012】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、特開平11-314035号公報に開示されたような中空粒子からなる担体から形成された触媒において、含まれる貴金属を有効に利用することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の貴金属分散アルミナ粒子の特徴は、アルミナをマトリックスの主成分とする中空構造のアルミナ粒子であって、アルミナ粒子のアルミナマトリックス中及び／又は表面に少なくとも一種の貴金属が分散してなり、CO吸着法で測定される貴金属の分散度が10%以上であることにある。

【0014】この貴金属分散アルミナ粒子は、希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種をさらに含むことが望ましい。

【0015】そしてこの貴金属分散アルミナ粒子を製造する本発明の貴金属分散アルミナ粒子製造方法の特徴は、アルミニウム元素を主成分とし少なくとも一種の貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンを調製する工程と、W/O型エマルジョンを噴霧燃焼して中空粒子を形成する工程と、中空粒子を非酸化性雰囲気下において950℃以上、1200℃以下の温度で熱処理する工程と、からなることにある。

【0016】また本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、アルミナをマトリックスの主成分とする中空構造のアルミナ粒子のアルミナマトリックス中及び／又は表面に少なくとも一種の貴金属が分散してなり、CO吸着法で測定される貴金属の分散度が10%以上であるアルミナ粒子を含むことにある。

【0017】この排ガス浄化用触媒において、貴金属分散アルミナ粒子は、希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種をさらに含むことが望ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】酸化物粉末は、一般に粒径が小さいほど高活性である。従来の湿式製造方法で製造された Al_2O_3 粉末は、その一次粒子径が数十nm以下と小さく、非常に活性が高い。そのため希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種を添加しても、1000℃程度の高温が作用すると α 相への転移が生じ、比表面積が大きく低下してしまう。一方、一次粒子径が数百nm以上であれば、反応性が低いため α 相への転移は抑制される。しかし一次粒子径が大きい粒子では、元々の比表面積が nm^2/g 以下と小さいので、触媒担体として用いるには不適当である。なお一次粒子とは、凝集を起こしていない粒子をいう。

【0019】そこで本発明の貴金属分散アルミナ粒子は、アルミナをマトリックスの主成分とする中空構造のアルミナ粒子であって、アルミナ粒子のアルミナマトリックス中及び／又は表面に少なくとも一種の貴金属が分散した中空構造の粒子から構成されている。中空粒子とすることにより、大きな一次粒子径と大きな比表面積との両立が可能となり、触媒担体として好適である。なお中空状とは内部空間を有していることをいい、内部空間と外部空間の間の殻は開口部を有することが望ましい。内部空間の数に制限はないが、内部空間の占める容積が大きい多孔質体ほど好ましい。ここで、本発明において上記の殻をマトリックスと称している。

【0020】本発明の貴金属分散アルミナ粒子の比表面積は殻厚にほぼ反比例し、殻厚が大きすぎると比表面積が小さくなる。したがって殻の厚さは100nm以下であることが望ましく、50nm以下であることが特に望ましく、20nm以下であることがさらに望ましい。殻の厚さを100nm以下とすることにより、触媒担体として好ましい比表面積を確保することができる。

【0021】本発明の貴金属分散アルミナ粒子は外径が50nm～5 μm であり、外径に対する内径の比が0.5～0.99であることが望ましい。これにより殻の厚さをきわめて薄くすることができ、貴金属の固溶による触媒性能の低下を抑制することができる。このため、耐久後の浄化活性の低下がさらに抑制される。外径が50nmより小さくなると中空部が存在しなくなり、本発明の製造方法では外径が5 μm を超える中空粒子を製造することは困難である。また本発明の貴金属分散アルミナ粒子は10～2000nmの細孔をもち、これがガス拡散に有効に寄与すると考えられる。

【0022】本発明の貴金属分散アルミナ粒子のマトリックスは、アルミナのみであってもよいし、チタニア、ジルコニアなどから選ばれる少なくとも一種の酸化物又は複合酸化物を含んでいてもよいが、アルミナを主成分とすることが特に望ましい。また比表面積は30 m^2/g 以上であることが望ましい。比表面積が30 m^2/g より小さいと、触媒としての性能が不十分な場合があり好ましくない。

【0023】また中空粒子の殻を構成するアルミナは、少なくとも一部が結晶粒界を有して結晶化していることが望ましい。これにより該結晶粒界に微粒の貴金属粒子が存在する確率が高まる。そのような殻中の貴金属粒子は、殻表面の貴金属よりも焼結し難い。このため貴金属の粒成長を抑制することができ、微粒の貴金属が徐々に表出することにより、触媒性能の耐久性が一層向上する。

【0024】本発明の貴金属分散アルミナ粒子は、1100℃以下であれば比表面積がほとんど変化せず、かつほぼ非晶質構造を保持する。これは、中空状粒子となっている点と密接に関連がある。例えば、中実状粒子で比表面

積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の Al_2O_3 を主成分とする粉末を得ようとすると、一次粒子径は約 30nm 以下である必要がある。一般に小さい粒子は高活性なため、高温中では粒成長し易い。それに対して本発明の貴金属分散アルミナ粒子は、非常に肉薄の殻を有する中空状粒子とすることができるため、粒径数百 nm 以上でも $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積となる。したがって、大きな比表面積を有するとともに粒径が大きく、粒成長しにくい利点を有する。

【0025】本発明の貴金属分散アルミナ粒子は、耐熱性をさらに向上させるために、希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種を $1\sim 10$ モル%含む Al_2O_3 から構成することが好ましい。希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の添加により γ 相が安定化されるため、高温における比表面積の低下を抑制することができる。したがって高温が作用した後も中空状が維持され、殻内部の微細な貴金属が徐々に中空粒子の表面に表出するため、耐熱試験時における浄化性能の低下度合いがきわめて小さい。

【0026】本発明の貴金属分散アルミナ粒子における希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の含有量としては、アルミナに対して $1\sim 8$ モル%とすることが好ましく、 $2\sim 6$ モル%の範囲が特に望ましい。希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の含有量が 1 モル%より少ないと、 Al_2O_3 の γ 相の安定化が困難となり高温での比表面積の低下を抑制することが困難となる。また希土類元素及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の含有量が 8 モル%より多くなると、高温が作用した際に安定な化合物(LaAlO_3 などのアルミネート)が生成してしまい、比表面積が低下してしまう。

【0027】この希土類元素としては、 La 、 Ce 、 Yb 、 Nd 及び Sm が例示され、これらの一種又は複数種を用いることができる。中でも La が特に望ましい。希土類元素酸化物を固溶させることにより耐熱性が特に向上する。

【0028】またアルカリ土類金属としては、 Ba 、 Mg が特に望ましい。アルカリ土類金属酸化物を固溶させることにより耐熱性が特に向上する。

【0029】本発明の貴金属分散アルミナ粒子に含まれる貴金属としては、 Pt 、 Rh 、 Pd 、 Ir 、 Ru などから選択される少なくとも一種を用いることができる。中でも触媒活性が高い Pt が望ましい。

【0030】貴金属の含有量は、アルミナを主とするマトリックスに対して $0.1\sim 5$ 質量%の範囲が好ましい。貴金属量がこの範囲より少ないと、中空アルミナ粒子の表面に露出する貴金属の量が著しく少ないため触媒活性が低い。一方、この範囲を超えて含有させると高価となるため好ましくない。

【0031】そして本発明の貴金属分散アルミナ粒子は、 CO 吸着法で測定される貴金属分散度が 10% 以上である。したがって貴金属が殻の表面に露出する割合が高

く、高い活性を示す。貴金属分散度の上限は特に制限されないが、これまでの実験では 45% 程度が限度である。しかし、これ以上であっても触媒性能を低下させるものではないと推定される。

【0032】しかもアルミナをマトリックスの主成分とする中空粒子は、上記したように 1100°C まで安定であり、構造変化は徐々に起こるので、酸化物中に閉じこめられた微細な貴金属粒子は表面に徐々に拡散する。したがって高温耐久後にも高い活性が維持される。

10 【0033】上記した貴金属分散アルミナ粒子を製造する本発明の製造方法では、まず、アルミニウムを主成分とし少なくとも一種の貴金属元素を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなる W/O 型エマルジョンが調製され、その W/O 型エマルジョンが噴霧燃焼されて中空粒子からなる貴金属分散アルミナ粒子が製造される。

20 【0034】 W/O 型エマルジョンの噴霧燃焼では、エマルジョン中の一つの分散水滴の径(数 $\text{nm}\sim$ 数 μm)が一つの反応場の大きさとなる。つまり噴霧されたミスト中では、エマルジョン中の分散粒子は有機溶媒からなる油膜に覆われた水相からなるアトマイズ粒子となり、一旦着火されると油膜の燃焼が誘発される。この発熱によって、高温に晒されたアトマイズ粒子内部の水相中の金属が酸化されて酸化物粉末が生成する。アトマイズ粒子は微細であるため、それぞれの粒子間で温度分布が発生するのが抑制でき、均質な複合酸化物粉末が得られる。また、非晶質の複合酸化物粉末も容易に製造することができる。

30 【0035】そして W/O 型エマルジョンの分散粒子が Al 元素を主成分としているので、噴霧燃焼により殻厚が数十 nm と非常に肉薄で多孔質の中空粒子が形成される。現時点ではこの原因は明らかではないが、 Al イオンの表面酸化膜形成速度が大きいために、粒子収縮の小さい段階で粒子表面に表面酸化膜が形成され、結果として非常に殻の肉薄な多孔質中空体になると推定される。

【0036】 W/O 型エマルジョンの噴霧燃焼では、上記のように一つの分散水滴径が一つの反応の場となるが、エマルジョン中の分散水滴径が 100nm よりも小さいと表面酸化膜形成前に粒子が完全に収縮してしまい、中空状とはならないため好ましくない。一方、分散水滴径が $10\mu\text{m}$ よりも大きいと、反応場が大きくなりすぎて不均質になる可能性があり好ましくない。エマルジョン中の分散水滴径が $100\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲であれば、製造される中空粒子の外径が $50\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ となる。

50 【0037】また噴霧燃焼時の燃焼温度は 1000°C 以下、さらには $700\sim 900^\circ\text{C}$ とすることが望ましい。燃焼温度が 900°C を超えると生成物の一部が粒成長して結晶質の粉末となり、比表面積が低下するとともに、熱によって貴金属が粒成長して活性が低下する場合がある。また燃焼温度が低すぎると、有機成分が完全に燃焼せず、炭素成分が残留するおそれがある。さらに W/O 型エマルジ

ン中の分散水滴における金属濃度は、金属換算で 0.2 ~ 2.4モル/Lとするのが望ましい。濃度がこの範囲より低いと中空粒子となりにくく、溶解度からこの範囲より高い濃度とすることは困難である。

【0038】W/O型エマルジョンの分散水滴には、Al元素を主成分とし、場合によってはLaなどの希土類元素あるいはBaなどのアルカリ土類金属も含み、加えて貴金属元素が含まれている。これらの金属元素を水相に含めるには、金属硝酸塩、金属酢酸塩、金属硫酸塩、金属塩化物塩、あるいは錯塩など、水溶性の金属塩を水に溶解させればよい。そしてW/Oエマルジョンは、この金属塩の水溶液と有機溶媒とを分散剤を介して攪拌することで形成できる。使用する有機溶媒としては、ヘキサン、オクタン、ケロシン、ガソリンなど、水溶液とW/Oエマルジョンを形成可能な有機溶媒であればよい。また使用する分散剤の種類および添加量は特に限定されない。カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれでもよく、水溶液、有機溶媒の種類および必要とするエマルジョンの分散粒子径に応じて、分散剤の種類および添加量を変化させればよい。

【0039】貴金属元素の含有量は、得られるアルミナを主とするマトリックスに対して 0.1~5重量%となる範囲とすることが望ましい。この範囲より少ないとCO吸着分散度を10%以上とすることが困難となる。

【0040】W/Oエマルジョンの噴霧燃焼雰囲気は特に限定しないが、酸素が充分でないと不完全燃焼によって有機溶媒中の炭素成分が残留する恐れがある。したがって、エマルジョン中の有機溶媒が完全燃焼できる程度の酸素（空気）を供給することが望ましい。

【0041】噴霧燃焼により得られた貴金属分散アルミナ粒子は、X線回折パターンから、非晶質相を主成分とし γ - Al_2O_3 相の弱いピークが同定される。この状態では、貴金属を 0.5質量%含有した場合のCO吸着法による貴金属分散度は3~5%である。貴金属分散度は含有する貴金属量に依存する、そこで本発明の製造方法では、上記により得られた貴金属分散アルミナ粒子を、さらに非酸化性雰囲気下において 950°C以上、1200°C以下の温度で熱処理している。この熱処理により、CO吸着法による貴金属分散度を10%以上とすることができる。これは、熱処理により非晶質相の γ 相 Al_2O_3 への結晶化あるいは θ 相 Al_2O_3 が一部生成し、それによって非晶質 Al_2O_3 相内に埋没していた微細な貴金属粒子が表出するからと考えられる。また結晶粒界に貴金属粒子が存在する確率が高まり、そのような貴金属粒子は高温加熱によって徐々に中空粒子表面に拡散するため、触媒活性の低下を抑制することができる。

【0042】熱処理は非酸化性雰囲気下で行う。酸化性雰囲気で行うと、貴金属粒子が焼結して粒成長しやすいからである。この非酸化性雰囲気としては、還元雰囲気、不活性ガス雰囲気が用いられるが、場合によっては

還元成分リッチ雰囲気中の排ガス中で熱処理を行うこともできる。

【0043】また熱処理温度は、950~1200°Cの範囲とされる。熱処理温度が 950°Cより低いとCO吸着法による貴金属分散度を10%以上とすることが困難となり、1200°Cより高くなると貴金属が焼結して粒成長する場合がある。また熱処理時間は、熱処理温度によって異なるが、0.1~10時間とするのが望ましい。

【0044】本発明の排ガス浄化用触媒は、上記した製造方法により製造された中空状の貴金属分散アルミナ粒子を含んでいる。貴金属分散アルミナ粒子からなる粉末のみであってもよいし、貴金属分散アルミナ粒子に中実状のアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなど他の担体粉末を混合した状態とすることもできる。また、貴金属分散アルミナ粒子からなる粉末上、あるいは上記した中実状粉末上に貴金属をさらに担持してもよい。

【0045】これらの粉末からペレット状に形成してペレット触媒として用いてもよいし、ハニカム基材表面にコート層を形成してモノリス触媒として用いることもできる。そしてそのまま三元触媒、酸化触媒、 NO_x 選択還元触媒などとして用いることができ、さらにアルカリ土類金属などを担持して NO_x 吸蔵還元型触媒などとして用いることができる。なお、アルカリ土類金属などは、後担持してもよいし、貴金属分散アルミナ粒子を製造する際に分散水滴中に混合しておくこともできる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0047】（実施例1）市販硝酸アルミニウム9水和物を脱イオン水に溶解させて作製した2モル/Lの硝酸アルミニウム水溶液と、ジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616質量%）を所定量ずつ混合して水相とした。Ptの添加量は、生成するアルミナ 100gに対して 0.5gとなるようにした。

【0048】有機溶媒には、市販のケロシンを用い、分散剤としては、太陽化学（株）製「サンソフト No.818 H」を用いた。分散剤の添加量はケロシンに対して5~10重量%とした。この分散剤入りのケロシンを油相とし、水相/油相=40~70/60~30（容量%）となるように混合した。混合溶液を、ホモジナイザを用いて1000~20000rpmの回転数で5~30分間攪拌することにより、W/O型エマルジョンを得た。なお、光学顕微鏡観察の結果から、上記のエマルジョン中の分散粒子径は、約1~2 μ mであった。

【0049】上記で作製したW/O型エマルジョンを、特開平 7-81905号に記載のエマルジョン燃焼反応装置を用いて噴霧し、油相を燃焼させるとともに水相に存在するAlイオンを酸化して、Pt分散アルミナ粒子からなる粉末を合成した。

【0050】この合成は、噴霧したエマルジョンが完全

燃焼し、かつ火炎温度が約 800°Cの一定温度になるように、エマルジョンの噴霧流量、空気量（酸素量）などを制御した状態でおこなった。得られた粉末を反応管後部に設置したバグフィルターで回収した。

【0051】得られた回収粉末の粒子は中空状をなし、そのBET比表面積は43m²/gであった。

【0052】次に、得られた回収粉末を電気炉中に保持し、A/F=14の還元雰囲気にあるリッチモデルガスを流しながら、1000°Cで4時間の熱処理を行い、本実施例のPt分散アルミナ粒子を調製した。

【0053】このPt分散アルミナ粒子の熱処理前と熱処理後のPt分散度をそれぞれCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。CO吸着法では、COを濃度10%で含む窒素ガスをを用いた。

【0054】得られたPt分散アルミナ粒子を常温静水圧プレス（CIP）によって加圧した後に解砕し、1.0〜1.7mmのペレット状に整粒してペレット触媒を調製した。

【0055】（実施例2）実施例1と同様にして得られた回収粉末を、窒素ガスを流しながら黒鉛抵抗加熱炉中に保持し、960°Cで4時間の熱処理を行い、本実施例のPt分散アルミナ粒子を調製した。このPt分散アルミナ粒子の熱処理前と熱処理後のPt分散度を実施例1と同様にしてそれぞれCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。

【0056】このPt分散アルミナ粒子を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。

【0057】（実施例3）水相中のPt量を、生成するアルミナ 100gに対して1.25gとなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして噴霧燃焼し、回収粉末を得た。得られた回収粉末の粒子は中空状をなし、そのBET比表面積は44m²/gであった。

【0058】この回収粉末を実施例1と同様に熱処理し、Pt分散アルミナ粒子を調製した。このPt分散アルミナ粒子の熱処理前と熱処理後のPt分散度を実施例1と同様にしてそれぞれCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。

【0059】このPt分散アルミナ粒子を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。

【0060】（実施例4）ジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616質量%）に代えて硝酸パラジウム水溶液（Pd濃度5.00質量%）を用い、水相中のPd量を、生成するアルミナ 100gに対して0.67gとなるようにしたこと以外は実施例1と同様にして噴霧燃焼し、回収粉末を得た。得られた回収粉末の粒子は中空状をなし、そのBET比表面積は42m²/gであった。

【0061】この回収粉末を実施例1と同様に熱処理し、Pd分散アルミナ粒子を調製した。このPd分散アルミナ粒子の熱処理前と熱処理後のPd分散度を実施例1と同様にしてそれぞれCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。

【0062】このPd分散アルミナ粒子を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。

【0063】（実施例5）市販の硝酸アルミニウム9水和物を脱イオン水に溶解させて作製した濃度2モル/Lの硝酸アルミニウム水溶液と、市販の硝酸ランタン6水和物を脱イオン水に溶解させて作製した濃度2モル/Lの硝酸ランタン水溶液と、ジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616質量%）を所定量ずつ混合して水相とした。Laの添加量は生成する Al₂O₃に対して5モル%、Ptの添加量は生成する Al₂O₃の 100gに対して 0.5gとなるようにした。

【0064】そして実施例1と同様にしてW/O型エマルジョンを作製し、同様に噴霧燃焼して粉末を回収した。得られた回収粉末の粒子は中空状をなし、そのBET比表面積は48m²/gであった。

【0065】次に回収粉末を電気炉中に保持し、A/F=14の還元雰囲気にあるリッチガスを流しながら、1150°Cで4時間の熱処理を行い、本実施例のPt分散La含有アルミナ粒子を調製した。そして熱処理前後のPt分散度をそれぞれCO吸着法で測定し、結果を表1に示す。

【0066】このPt分散La含有アルミナ粒子を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。

【0067】（実施例6）硝酸ランタン水溶液に代えて、濃度 0.1モル/Lの硝酸バリウム水溶液を用いたこと以外は実施例5と同様にしてW/O型エマルジョンを作製し、同様に噴霧燃焼して粉末を回収した。得られた粉末の粒子は中空状をなし、その BET比表面積は46m²/gであった。

【0068】次に回収粉末を電気炉中に保持し、A/F=14の還元雰囲気にあるリッチガスを流しながら、1150°Cで4時間の熱処理を行い、本実施例のPt分散Ba含有アルミナ粒子を調製した。そして熱処理前後のPt分散度をそれぞれCO吸着法で測定し、結果を表1に示す。

【0069】このPt分散La含有アルミナ粒子を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。

【0070】（比較例1）実施例1と同様にして得られた回収粉末を、熱処理しないでそのまま用いたこと以外は実施例1と同様にしてPt分散アルミナ粒子を調製した。このPt分散アルミナ粒子のPt分散度を実施例1と同様にしてCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。

【0071】このPt分散アルミナ粒子を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。

【0072】（比較例2）所定量のジニトロジアンミン白金水溶液（Pt濃度 4.616質量%）に50gのγ-Al₂O₃粉末（BET比表面積 180m²/g）を加え、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして 120°Cで一昼夜乾燥後、大気中にて 500°Cで1時間焼成する熱処理を行った。このPt担持 Al₂O₃粉末の熱処理前と熱処理後のPt分散度を実施例1と同様にしてそれぞれCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。

【0073】このPt担持 Al_2O_3 粉末を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。この触媒におけるPtの担持量は、 $\gamma-Al_2O_3$ に対して1.25質量%である。

【0074】(比較例3) 所定量のジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度 4.616質量%)に50gの $\gamma-Al_2O_3$ 粉末(BET比表面積 $180m^2/g$)を加え、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして120°Cで一昼夜乾燥後、実施例1と同様にしてリッチモデルガス中で1000°Cで4時間の熱処理を行った。このPt担持 Al_2O_3 粉末の熱処理前と熱処理後のPt分散度を実施例1と同様にしてそれぞれCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。

【0075】このPt担持 Al_2O_3 粉末を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。この触媒におけるPtの担持量は、 $\gamma-Al_2O_3$ に対して1.25質量%である。

【0076】(比較例4) 実施例3で得られた回収粉末を用い、電気炉中に保持して大気中にて1000°Cで4時間の熱処理を行った。このPt担持 Al_2O_3 粉末の熱処理前と熱処理後のPt分散度を実施例1と同様にしてそれぞれCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。

【0077】このPt担持 Al_2O_3 粉末を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。

【0078】(比較例5) ジニトロジアンミン白金水溶液を混ぜせず、硝酸アルミニウム水溶液のみを水相としたこと以外は実施例1と同様にして噴霧燃焼して、中空粒子からなるアルミナ粉末を回収した。得られた回収粉*

* 末のBET比表面積は $50m^2/g$ であった。

【0079】次に所定量のジニトロジアンミン白金水溶液(Pt濃度 4.616質量%)に50gの上記アルミナ粉末を混合し、攪拌しながらホットプレート上で水分を蒸発させた。そして120°Cで一昼夜乾燥後、実施例1と同様の熱処理を行った。このPt担持 Al_2O_3 粉末の熱処理前と熱処理後のPt分散度を実施例1と同様にしてそれぞれCO吸着法にて測定し、結果を表1に示す。

【0080】このPt担持 Al_2O_3 粉末を用い、実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。この触媒におけるPtの担持量は、 $\gamma-Al_2O_3$ に対して1.25質量%である。

【0081】<試験・評価>それぞれのペレット触媒を常圧流通式の耐久試験装置に配置し、ストイキ相当のモデルガスを流量5L/分、触媒入りガス温度1000°Cで5時間流す耐久処理を行った。

【0082】そして耐久処理後の各ペレット触媒 2.0gを常圧流通式反応装置に配置し、ストイキ相当のモデルガスを5L/分の流量で流しながら室温から500°Cまで20°C/分の速度で昇温した。昇温時におけるHCとNOの浄化率を略連続的に測定し、50%浄化したときの温度(T50)をそれぞれ求めた。結果を表1に示す。

【0083】なお実施例1と比較例1のペレット触媒については、耐久処理前のT50を同様にして測定し、結果を表1に併せて示す。

【0084】

【表1】

	形 態	貴金属量 (%)	比表面積 (m^2/g)	熱処理条件	貴金属分散度 (%)		耐久前T50(°C)		耐久後T50(°C)	
					熱処理前	熱処理後	HC	NO	HC	NO
実 施 例	1 Pt分散中空丸シ	0.50	43	リッチガス1000°C×4h	3.4	10.2	387	397	388	396
	2 Pt分散中空丸シ	0.50	43	N ₂ ガス 960°C×4h	3.4	10.5	—	—	389	395
	3 Pt分散中空丸シ	1.25	44	リッチガス1000°C×4h	6.1	12.0	—	—	374	384
	4 Pd分散中空丸シ	0.67	42	リッチガス1000°C×4h	4.1	11.0	—	—	390	392
	5 Pt分散1a含有中空丸シ	0.50	48	リッチガス1150°C×4h	3.8	11.1	—	—	388	395
	6 Pt分散8a含有中空丸シ	0.50	46	リッチガス1150°C×4h	4.0	10.5	—	—	386	394
比 較 例	1 Pt分散中空丸シ	0.50	43	熱処理なし	3.4	—	372	384	408	423
	2 Pt担持中実丸シ	1.25	180	大気中 500°C×4h	47.0	48.8	—	—	410	435
	3 Pt担持中実丸シ	1.25	180	リッチガス1000°C×4h	47.0	48.5	—	—	411	432
	4 Pt分散中空丸シ	1.25	44	大気中1000°C×4h	6.1	1.0	—	—	418	434
	5 Pt担持中空丸シ	1.25	50	リッチガス1000°C×4h	40.3	41.0	—	—	402	420

【0085】表1において、実施例1と比較例1の比較より、リッチガス中における熱処理によって耐久後の浄化性能が大幅に向上していることがわかる。そして実施

例1では熱処理後に貴金属分散度が大幅に増大していることから、熱処理によってPtが多く表出したことが明らかであり、これによって耐久後の浄化性能が向上したと

認められる。

【0086】そして実施例1～3と比較例4の比較より、非酸化性雰囲気での熱処理であれば上記効果が発現されるが、大気中での熱処理では熱処理によって逆に貴金属分散度が低下し、耐久後の浄化性能も低下していることが明らかである。

【0087】さらに実施例3と比較例3の比較より、中実アルミナでは非酸化性雰囲気における熱処理によってある程度貴金属分散度は向上するものの、耐久後の浄化性能は低い。しかし中空アルミナの場合には熱処理の効果がきわめて大きく、それによって耐久後の浄化性能がき*

*わめて高くなっていることがわかる。

【0088】そして実施例5～6では、La又はBaをさらに含むことにより、1150℃という高温の熱処理後も貴金属分散度が高く、耐熱性にきわめて優れていることが明らかである。

【0089】

【発明の効果】すなわち本発明の貴金属分散アルミナ粒子によれば、貴金属分散度が高く触媒として好適である。またこの貴金属分散アルミナ粒子を用いた触媒によれば、高温耐久前後における浄化性能にほとんど差がなく、耐久性にきわめて優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 37/04	1 0 2
23/58		B 0 1 D 53/36	Z A B C
37/00			1 0 3 B
37/04	1 0 2	B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
(72)発明者 谷 孝夫		(72)発明者 杉山 雅彦	
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地 の1 株式会社豊田中央研究所内		愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内	
(72)発明者 神谷 信雄		F ターム (参考) 4D048 AA06 AA18 AB01 AB02 AB03	
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地 の1 株式会社豊田中央研究所内		BA03X BA15X BA18X BA30X	
(72)発明者 久野 央志		BA31X BA41X BB01 CC38	
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内		4G069 AA03 AA08 AA12 BA01A	
(72)発明者 辻 慎二		BA01B BC08A BC13B BC38A	
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内		BC42B BC69A BC72B BC75B	
		CA03 CA07 CA08 CA10 CA13	
		CA15 DA06 EA02Y EA04X	
		EA04Y EC02Y FA02 FB05	
		FB30 FB33 FB36 FB43 FB63	
		FC07 FC10	